

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juli 2001 (26.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/53391 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 5/18,
C08K 5/00 // C08L 67:02

(DE). DIETZ, Wolfgang [DE/DE]; Am Grossberg 35
A, 55130 Mainz (DE). CRASS, Günther [DE/DE];
Bachstrasse 7, 65232 Taunusstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00177

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Januar 2001 (10.01.2001)

(74) Anwälte: ZOUNEK, Nikolai usw.; Industriepark Kalle-
Albert, Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 02 153.0 20. Januar 2000 (20.01.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH
[DE/DE]; Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden
(DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MURSCHALL, Ur-
sula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 11, 55283 Nierstein

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AMORPHOUS, WHITE, FLAME-RETARDANT, UV-STABLE, THERMOFORMABLE FILM, A METHOD FOR
THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: AMORPHE, WEISSE, SCHWERENTFLAMBARE, UV-STABILE, THERMOFORMBARE FOLIE, VER-
FAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an amorphous, white, flame-retardant, UV-stable, thermoformable film consisting of a ther-
moplastic, whose thickness ranges between 30 μm and 1000 μm . Said film contains at least one white pigment, in addition to at
least one UV absorber, a flame-retardant agent and optionally a hydrolysis stabiliser, each of which can be dissolved in the thermo-
plastic. Said substances are introduced in the form of a masterbatch during the production of the film. Said film is characterised by
excellent UV-stability, flame-retardant properties and optical characteristics, in addition to excellent thermoforming properties and
is cost-effective to produce. The invention also relates to a method for producing said film and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine amorphe, weiße, schwerentflammare, UV-stabile, thermoformbare Folie aus
einem Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 30 μm bis 1000 μm liegt. Die Folie enthält mindestens ein Weißpigment, ferner
mindestens einen UV-Absorber, ein Flammenschutzmittel und gegebenenfalls einen Hydrolysestabilisator, die jeweils im Thermoplast
löslich sind und in Form eines Masterbatches bei der Herstellung der Folie eingesetzt werden. Sie zeichnet sich durch eine gute
UV-Stabilität, durch einen guten Flammenschutz, sehr gute optische Eigenschaften sowie durch eine gute Thermoformbarkeit und
eine wirtschaftliche Herstellung aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

WO 01/53391 A1

- 1 -

Amorphe, weiße, schwerentflammbare, UV-stabile, thermoformbare Folie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine amorphe, weiße, schwerentflammbare, UV-stabile, thermoformbare Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm liegt. Die Folie enthält mindestens ein Weißpigment, ein Flammschutzmittel, gegebenenfalls einen Hydrolysestabilisator sowie einen UV-Absorber und zeichnet sich durch eine gute UV-Stabilität und eine wirtschaftliche Herstellung und Thermoformbarkeit, durch sehr gute optische Eigenschaften und durch einen guten Flammschutz aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

Weißer, orientierte Folien aus kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Dicke von 30 bis 1000 µm sind hinreichend bekannt.

Diese Folien enthalten keinerlei UV-Absorber als Lichtschutzmittel und keinerlei Flammschutzmittel, so dass sich weder die Folien noch die daraus hergestellten Artikel für Außenanwendungen, wo ein Brandschutz bzw. eine Schwerentflammbarkeit und eine UV-Stabilität gefordert sind, eignen. Die Folien erfüllen nicht die Brandtests nach DIN 4102 Teil 2 und Teil 1 sowie den UL-Test 94. Die Folien sind unzureichend thermoformbar.

Bei Außenanwendungen zeigen diese Folien bereits nach kurzer Zeit eine Vergilbung und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften infolge eines photooxidativen Abbaus durch Sonnenlicht.

In der **EP-A-0 620 245** sind orientierte Folien beschrieben, die hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität verbessert sind. Diese Folien enthalten Antioxidationsmittel,

- 2 -

welche geeignet sind, in der Folie gebildete Radikale abzufangen und gebildetes Peroxid abzubauen. Ein Vorschlag, wie die UV-Stabilität solcher Folien zu verbessern sei, ist dieser Schrift jedoch nicht zu entnehmen. Die Schrift macht weder eine Aussage zur Schwerentflammbarkeit noch eine zur Thermoformbarkeit.

5

In der **DE-A 23 46 787** ist ein schwerentflammbarer, phospholanmodifizierter Rohstoff beschrieben. Neben dem Rohstoff ist auch die Verwendung des Rohstoffs zu orientierten Folien und Fasern beansprucht.

10

Bei der Herstellung einer Folie mit diesem beanspruchten phospholanmodifizierten Rohstoff zeigten sich folgende Defizite:

- Der Rohstoff ist sehr hydrolyseempfindlich und muß sehr gut vorgetrocknet werden. Beim Trocknen des Rohstoffes mit Trocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, verklebt der Rohstoff, so dass nur unter schwierigsten Bedingungen eine Folie herstellbar ist.
- Die unter extremen und unwirtschaftlichen Bedingungen hergestellten Folien verspröden bei Temperaturbelastungen, d. h. die mechanischen Eigenschaften gehen aufgrund der regelrechten Versprödung stark zurück, so dass die Folie unbrauchbar ist. Bereits nach 48 Stunden Temperaturbelastung tritt diese Versprödung auf.

15

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

25

Gegenstand der Erfindung ist daher eine amorphe, weiße, schwerentflammbare, UV-stabile, thermoformbare Folie mit einer Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie zusätzlich ein Weißpigment und - jeweils in dem Thermoplasten löslich - mindestens ein Flammschutzmittel, gegebenenfalls mindestens

30

- 3 -

einen Hydrolysestabilisator sowie mindestens einen UV-Absorber enthält. Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung, wobei der UV-Absorber zweckmäßigerweise und das Flammenschutzmittel erfindungsgemäß als Masterbatch bei der Folienherstellung direkt zudosiert werden.

5

Gemäß der Erfindung wird somit eine Folie bereitgestellt, die neben einer wirtschaftlichen Herstellung und guten optischen Eigenschaften, vor allem eine flammhemmende Wirkung, keine Versprödung nach Temperaturbelastung, eine gute Thermoformbarkeit und eine hohe UV-Stabilität aufweist.

10

Eine flammhemmende Wirkung bedeutet, dass die weiße Folie in einer sogenannten Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 2 und insbesondere die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 1 erfüllt und in die Baustoffklasse B 2 und insbesondere B1 der schwer entflammaren Stoffe eingeordnet werden kann.

15

Des Weiteren soll die Folie den UL-Test 94 "Vertical Burning Test for Flammability of Plastic Material" bestehen, so dass sie in die Klasse 94 VTM-0 eingestuft werden kann. Das bedeutet, dass die Folie 10 Sekunden nach Wegnahme des Bunsenbrenners nicht mehr brennt, nach 30 Sekunden kein Glühen beobachtet wird und auch kein Abtropfen festgestellt wird.

20

Eine hohe UV-Stabilität bedeutet, dass die Folien und die daraus hergestellten Formkörper durch Sonnenlicht oder andere UV-Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt werden, so dass sie sich für Außenanwendungen und/oder kritische Innenanwendungen eignen. Insbesondere sollen sie bei mehrjähriger Außenanwendungen nicht vergilben, keine Versprödungen oder Rißbildung der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen. Hohe UV-Stabilität bedeutet demnach, dass die Folie das UV-Licht absorbiert und Licht erst im sichtbaren Bereich durchlässt.

25

30

- 4 -

Thermoformbarkeit bedeutet, dass sich die Folie auf handelsüblichen Tiefziehmaschinen ohne unwirtschaftliches Vortrocknen zu komplexen und großflächigen Formkörpern tiefziehen bzw. thermoformen lässt, wobei der tiefgezogene Formkörper eine gute Detailwiedergabe aufweist.

5

Zu den guten optischen Eigenschaften zählen beispielsweise eine homogene Einfärbung, ein hoher Oberflächenglanz (> 15), eine niedrige Lichttransmission ($< 70\%$) sowie eine im Vergleich zu einer nur flammenschutz- und UV-ausgerüsteten Folie unveränderten Gelbzahl.

10

Zu der wirtschaftlichen Herstellung zählt, dass die Rohstoffe beziehungsweise die Rohstoffkomponenten, die zur Herstellung der schwer entflammbaren Folie benötigt werden, mit Industrietrocknern, die dem Standard der Technik genügen, getrocknet werden können. Wesentlich ist, dass die Rohstoffe nicht verkleben und nicht thermisch abgebaut werden. Zu diesen Industrietrocknern nach dem Stand der Technik zählen

15 Vakuumtrockner, Wirbelschichttrockner, Fließbettrockner, Festbettrockner (Schachtrockner). Diese Trockner arbeiten bei Temperaturen zwischen $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, wo die bisher eingesetzten flammhemmend ausgerüsteten Rohstoffe nach dem Stand der Technik im allgemeinen verkleben und bergmännisch abgebaut werden müssen, so

20 dass keine Folienherstellung möglich ist.

Bei dem am schonensten trocknende Vakuumtrockner durchläuft der Rohstoff einen Temperaturbereich von ca. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einem vermindertem Druck von 50 mbar. Danach ist ein sogenanntes Nachtrocknen in einem Hopper bei Temperaturen

25 von $100 - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Verweilzeit von 3 bis 6 Stunden erforderlich. Selbst hier verklebt der bisher eingesetzte Rohstoff extrem.

Keine Versprödungen bei kurzer Temperaturbelastung bedeutet, dass die Folie beziehungsweise der Formkörper nach 100 Stunden Tempervorgang bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in

- 5 -

einem Umluftofen keine Versprödung und keine schlechten mechanischen Eigenschaften aufweist.

Unter amorpher Folie werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Folien verstanden, die, obwohl der kristallisierbare Thermoplast eine Kristallinität zwischen 30 % und 65 % besitzt, nicht kristallin sind. Nicht kristallin, d. h. im wesentlichen amorph und bedeutet, dass der Kristallinitätsgrad im allgemeinen unter 5 %, vorzugsweise unter 2 %, insbesondere bei 0 % liegt. Eine derartige Folie liegt im wesentlichen im unorientierten Zustand vor.

Die Folie gemäß der Erfindung enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplasten sind beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat, Polyethylen-naphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbaren Thermoplasten kristallisierbare Homopolymere, kristallisierbare Copolymere, kristallisierbare Compounds (Mischungen), kristallisierbares Rezyklat und andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

Die Standardviskosität SV (DCE) des Thermoplasten, gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt im Bereich von 600 bis 1000, vorzugsweise von 700 bis 900.

Der Thermoplast zeichnet sich dadurch aus, dass der Diethylenglykolgehalt (DEG-Gehalt) und/oder Polyethylenglykolgehalt (PEG-Gehalt) bei größer/gleich 1,0 Gew.%, insbesondere größer/gleich 1,2 Gew.% liegt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt der DEG-Gehalt und/oder PEG-Gehalt im Bereich von 1,3 Gew.% bis 5 Gew.%. Der Thermoplast kann zusätzlich zu oder anstelle von DEG und/oder PEG auch Isophthalsäure (IPA) in einer Konzentration von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

- 6 -

Es war mehr als überraschend, dass sich Folien durch ein im Vergleich zum Standardthermoplast höheren Diethylenglykolgehalt und/oder Polyethylenglykolgehalt und/oder IPA-Gehalt wirtschaftlich auf handelsüblichen Tiefziehanlagen thermoformen lassen und eine hervorragende Detailwiedergabe liefern.

5

Die Folie gemäß der Erfindung kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein. Die Folie kann ebenfalls mit diversen Copolyestern oder Haftvermittlern beschichtet sein.

10

Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel, wobei die Konzentration des UV-Stabilisators vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Der UV-Absorber kann zweckmäßigerweise über die sogenannte Masterbatch-

15

Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert werden.

Das Weißpigment wird bevorzugt über Masterbatch-Technologie zudosiert, kann aber auch direkt beim Rohstoffhersteller eingearbeitet werden. Die Konzentration des Weißpigments liegt im Bereich von 0,2 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 Gew.-% und 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten.

20

Geeignete Weißpigmente sind Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Kaolin, Siliciumdioxid, wobei Titandioxid und Bariumsulfat bevorzugt sind.

25

Die Titandioxidteilchen können aus Anatas oder Rutil bestehen, vorzugsweise überwiegend aus Rutil, welcher im Vergleich zu Anatas eine höhere Deckkraft zeigt. In bevorzugter Ausführungsform bestehen die Titandioxidteilchen zu mindestens 95 Gew.-% aus Rutil. Sie können nach einem üblichen Verfahren, z. B. nach dem Chlorid- oder dem Sulfat-Prozeß, hergestellt werden. Ihre Menge in der Basisschicht beträgt 0,3 –

30

- 7 -

25 Gew.-%, bezogen auf die Basisschicht, die mittlere Teilchengröße ist relativ klein und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,10 bis 0,30 µm.

Durch Titandioxid der beschriebenen Art entstehen innerhalb der Polymermatrix keine Vakuolen während der Folienherstellung.

Die Titandioxidteilchen können einen Überzug aus anorganischen Oxiden besitzen, wie er üblicherweise als Überzug für TiO₂-Weißpigment in Papieren oder Anstrichmitteln zur Verbesserung der Lichtechtheit eingesetzt wird.

TiO₂ ist bekanntlich fotoaktiv. Bei Einwirkung von UV-Strahlen bilden sich freie Radikale auf der Oberfläche der Partikel. Diese freien Radikale können zu den filmbildenden Bestandteilen der Anstrichmittel wandern, was zu Abbaureaktionen und Vergilbung führt. Zu den besonders geeigneten Oxiden gehören die Oxide von Aluminium, Silicium, Zink oder Magnesium oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen. TiO₂-Partikel mit einem Überzug aus mehreren dieser Verbindungen werden z. B. in der EP-A-0 044 515 und EP-A-0 078 633 beschrieben. Weiterhin kann der Überzug organische Verbindungen mit polaren und unpolaren Gruppen enthalten. Die organischen Verbindungen müssen bei der Herstellung der Folie durch Extrusion der Polymerschmelze ausreichend thermostabil sein. Polare Gruppen sind beispielsweise -OH; -OR; -COOX; (X = R; H oder Na, R = Alkyl mit 1 - 34 C-Atomen). Bevorzugte organische Verbindungen sind Alkanole und Fettsäuren mit 8 - 30 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Fettsäuren und primäre n-Alkanole mit 12 - 24 C-Atomen, sowie Polydiorganosiloxane und/oder Polyorganhydrogensiloxane wie z. B. Polydimethylsiloxan und Polymethylhydrogensiloxan.

Der Überzug aus Titandioxidteilchen besteht gewöhnlich aus 1 bis 12, insbesondere 2 bis 6 g anorganischen Oxiden und 0,5 bis 3, insbesondere 0,7 bis 1,5 g organischen Verbindungen, bezogen auf 100 g Titandioxidteilchen. Der Überzug wird auf die Teilchen in wässriger Suspension aufgebracht. Die anorganischen Oxide werden aus

- 8 -

wasserlöslichen Verbindungen, z. B. Alkali-, insbesondere Natriumnitrat, Natriumsilikat (Wasserglas) oder Kieselsäure in der wässrigen Suspension ausgefällt.

5 Unter anorganischen Oxiden wie Al_2O_3 oder SiO_2 sind auch die Hydroxide oder deren verschiedenen Entwässerungsstufen wie Oxidhydrat zu verstehen, ohne dass man deren genaue Zusammensetzung und Struktur erkennt. Auf das TiO_2 -Pigment werden nach dem Glühen und Mahlen in wässriger Suspension die Oxidhydrate z. B. des Aluminiums und/oder Silicium gefällt, die Pigmente dann gewaschen und getrocknet. Diese Ausfällung kann somit direkt in einer Suspension geschehen, wie sie im
10 Herstellungsprozess nach der Glühung und der sich anschließenden Naßmahlung anfällt. Die Ausfällung der Oxide und/oder Oxidhydrate der jeweiligen Metalle erfolgt aus den wasserlöslichen Metallsalzen im bekannten pH-Bereich, für das Aluminium wird beispielsweise Aluminiumsulfat in wässriger Lösung (pH kleiner 4) eingesetzt und durch Zugabe von wässriger Ammoniaklösung oder Natronlauge im pH-Bereich zwischen 5
15 und 9, vorzugsweise zwischen 7 und 8,5, das Oxidhydrat gefällt. Geht man von einer Wasserglas- oder Alkalialuminatlösung aus, sollte der pH-Wert der vorgelegten TiO_2 -Suspension im stark alkalischen Bereich (pH größer 8) liegen. Die Ausfällung erfolgt dann durch Zugabe von Mineralsäure wie Schwefelsäure im pH-Bereich 5 bis 8. Nach der Ausfällung der Metalloxide wird die Suspension noch 15 Minuten bis etwa 2
20 Stunden gerührt, wobei die ausgefällten Schichten eine Alterung erfahren. Das beschichtete Produkt wird von der wässrigen Dispersion abgetrennt und nach dem Waschen bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei 70 °C bis 100 °C, getrocknet.

25 Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten Abbauvorgänge ein, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

- 9 -

Die Inhibierung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind.

- 5 Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beträchtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt zwischen 280 und 300 nm.
- 10 In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge
- 15 haben.

Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in α -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

20

UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz

25 bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Für transparente, matte Folien sind nur organische und metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen, d. h. die in dem Thermoplasten löslich sind.

- 10 -

Im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind UV-Stabilisatoren, die mindestens 70 %, vorzugsweise 80 %, besonders bevorzugt 90%, des UV-Lichtes im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 350 nm absorbieren. Diese sind insbesondere geeignet, wenn sie im
5 Temperaturbereich von 260 bis 300 °C thermisch stabil sind, d. h. sich nicht zersetzen und nicht zur Ausgasung führen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine,
10 wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

Der oder die UV-Stabilisatoren sind vorzugsweise in der/den Deckschichten enthalten. Bei Bedarf kann auch die Kernschicht mit UV-Stabilisator ausgerüstet sein.

15 Es war völlig überraschend, dass der Einsatz der oben genannten UV-Stabilisatoren in Folien zu dem gewünschten Ergebnis führte. Der Fachmann hätte vermutlich zunächst versucht, eine gewisse UV-Stabilität über ein Antioxidanz zu erreichen, hätte jedoch bei Bewitterung festgestellt, dass die Folie schnell gelb wird.

20 Vor dem Hintergrund, dass UV-Stabilisatoren das UV-Licht absorbieren und somit Schutz bieten, hätte der Fachmann wohl handelsübliche Stabilisatoren eingesetzt. Dabei hätte er festgestellt, dass

- der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei Temperaturen zwischen 200 °C und 240 °C zersetzt und ausgast;
- 25 - er große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) UV-Stabilisator einarbeiten muß, damit das UV-Licht absorbiert wird und damit die Folie nicht geschädigt wird.

Bei diesen hohen Konzentrationen hätte er festgestellt, dass die Folie schon nach der Herstellung gelb ist, bei Gelbzahlunterschieden (YID) um die 25. Des Weiteren hätte
30 er festgestellt, dass die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

- 11 -

Daher war es mehr als überraschend, dass bereits mit niedrigen Konzentrationen des UV-Stabilisators ein hervorragender UV-Schutz erzielt wurde. Sehr überraschend war, dass sich bei diesem hervorragenden UV-Schutz

- der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht stabilisierten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert;
- sich keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Ausdampfungen einstellen, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage hat;

- 5
- 10 Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens ein Flammenschutzmittel, das über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei die Konzentration des Flammenschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Bei der Herstellung des Masterbatches wird im
- 15 im allgemeinen ein Verhältnis von Flammenschutzmittel zu Thermoplast im Bereich von 60 zu 40 Gew.-% bis 10 zu 90 Gew.-% eingehalten.

- 20 Zu den typischen Flammenschutzmitteln gehören Bromverbindungen, Chlorparaffine und andere Chlorverbindungen, Antimontrioxid, Aluminiumtrihydrate, wobei die Halogenverbindungen aufgrund der entstehenden halogenhaltigen Nebenprodukte nachteilig sind. Des Weiteren ist die geringe Lichtbeständigkeit einer damit ausgerüsteten Folie neben der Entwicklung von Halogenwasserstoffen im Brandfall extrem nachteilig.

- 25 Geeignete Flammenschutzmitteln, die gemäß der Erfindung eingesetzt werden, sind beispielsweise organische Phosphorverbindungen wie Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride und Dimethyl-methylphosphonat. Erfindungswesentlich ist, dass die organische Phosphorverbindung im Thermoplast löslich ist, da andernfalls die geforderten optischen Eigenschaften nicht erfüllt werden.

- 12 -

Da die Flammenschutzmittel im allgemeinen eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen, kann der zusätzliche Einsatz eines Hydrolysestabilisators sinnvoll sein.

Als Hydrolysestabilisator werden im allgemeinen phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

Daher ist es mehr als überraschend, dass mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung und/oder Vorkristallisation und gegebenenfalls Einsatz von geringen Mengen eines Hydrolysestabilisators eine schwerentflammbare und thermoformbare Folie mit dem geforderten Eigenschaftsprofil wirtschaftlich und ohne Verklebung im Trockner herstellbar ist und dass die Folie nach Temperaturbelastung nicht versprödet und beim Knicken nicht bricht. Dieses Resultat ist auf die synergistische Wirkung von Masterbatch-Technologie, geeigneter Vorkristallisation, Vortrocknung und UV-Stabilisatorausrüstung zurückzuführen.

Sehr überraschend ist, dass bei diesem hervorragenden Resultat und dem geforderten Flammenschutz der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht ausgerüsteten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht negativ beeinflusst ist. Es treten auch keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Ausdampfungen auf, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist. Ferner zeichnet sich die Folie gemäß der Erfindung durch eine hervorragende Thermoformbarkeit aus, so dass sie verfahrenssicher auf handelsüblichen Tiefziehanlagen zu Formkörpern verarbeitet werden kann.

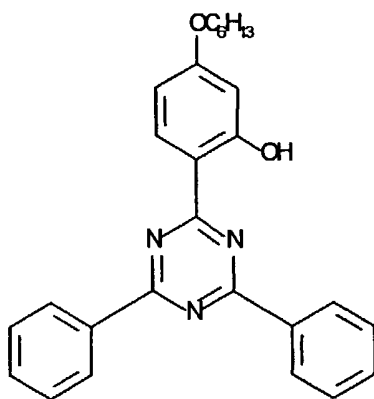
Damit ist eine solche Folie auch wirtschaftlich rentabel.

- 13 -

Des Weiteren ist sehr überraschend, dass auch das aus den Folien oder den Formkörpern hergestellte Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Folie gemäß der Erfindung als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten, 1 Gew.-% bis 20,0 Gew.-% einer im Thermoplast löslichen organischen Phosphorverbindung als Flammschutzmittel, vorzugsweise Dimethyl-methylphosphonat, 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% eines im Thermoplast löslichen UV-Absorbers aus der Gruppe der 2-Hydroxybenzotriazole oder der Triazine, 0,01 bis 1,0 Gew.-% eines Hydrolysestabilisators und 0,5 Gew.-%
10 bis 25,0 Gew.-% Titandioxid mit einem Teilchendurchmesser von vorzugsweise 0,10 bis 0,50 μm , wobei ein Titandioxid vom Rutil-Typ bevorzugt wird. Anstelle von Titandioxid kann auch Bariumsulfat mit einem Teilchendurchmesser von 0,20 bis 1,20 μm als Weißpigment eingesetzt werden, wobei die Konzentration im Bereich von 1,0 Gew.-% bis 25,0 Gew.-% liegt. In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen dieser Weißpigmente oder eine Mischung von einem dieser Weißpigmente mit einem anderen eingesetzt werden.

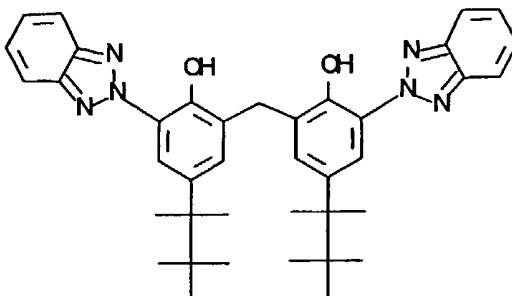
- In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße
20 Folie 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol der Formel



30

- 14 -

oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol der Formel



5 In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an kristallisierbarem Polyethylenterephthalat, liegt.

15 Erfindungswesentlich ist, dass der kristallisierbare Thermoplast ein Diethylenglykolgehalt von $\geq 1,0$ Gew.%, vorzugsweise $\geq 1,2$ Gew.%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.% und/oder ein Polyethylenglykolgehalt von $\geq 1,0$ Gew.%, vorzugsweise $\geq 1,2$ Gew.%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.% und/oder ein Isophthalsäuregehalt von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% aufweist.

Die Folie gemäß der Erfindung hat folgendes Eigenschaftsprofil:

25 Der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Messwinkel 20°), ist größer als 15, vorzugsweise größer als 20, die Lichttransmission L, gemessen nach ASTM D 1003 beträgt weniger als 70 %, vorzugsweise weniger als 60 % gemessen nach ASTM S 1003, welches für die erzielte UV-Stabilität in Kombination mit der Thermoformbarkeit und mit der Schwerentflammbarkeit überraschend gut ist.

- 15 -

Der Thermoformprozess umfaßt in der Regel die Schritte Vortrocknen, Aufheizen, Formen, Abkühlen, Entformen, Tempern. Beim Thermoformprozess wurde festgestellt, dass sich die Folien gemäß der Erfindung ohne vorheriges Vortrocknen überraschen-
derweise tiefziehen lassen. Dieser Vorteil im Vergleich zu tiefziehfähigen Polycarbonat-
oder Polymethacrylat-Folien, bei denen Vortrocknungszeiten von 10 – 15 Stunden, je
nach Dicke bei Temperaturen von 100 °C bis 120 °C erforderlich sind, reduziert
drastisch die Kosten des Umformprozesses.

Die Folie gemäß der Erfindung, die mindestens ein organisches Weißpigment, einen
UV-Stabilisator, gegebenenfalls einen Hydrolysestabilisator, und ein Flammschutzmittel
enthält, kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein.

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist die Folie aus mindestens einer Kernschicht
und mindestens einer Deckschicht aufgebaut, wobei insbesondere ein dreischichtiger
A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist.

Für diese Ausführungsform ist es wesentlich, dass z.B. der Thermoplast der
Kernschicht eine ähnliche Standardviskosität und einen ähnlichen DEG-Gehalt
und/oder PEG-Gehalt und/oder IPA-Gehalt besitzt, wie der Thermoplast der Deck-
schicht (en), die an die Kernschicht angrenzt (angrenzen).

In einer besonderen Ausführungsform können die Deckschichten auch aus einem
Polyethylennaphthalat-Homopolymeren oder aus einem Polyethylenterephthalat-
Polyethylennaphthalat-Copolymeren oder einem Compound bestehen.

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist der UV-Absorber vorzugsweise in den
Deckschichten enthalten. Bei Bedarf kann auch die Kernschicht mit UV-Absorber
ausgerüstet sein.

- 16 -

In der mehrschichtigen Ausführungsform ist das Weißpigment, gegebenenfalls der Hydrolysestabilisator und das Flammschutzmittel vorzugsweise in der Kernschicht enthalten. Jedoch können bei Bedarf auch die Deckschichten mit Weißpigment, gegebenenfalls Hydrolysestabilisator und/oder Flammschutzmittel ausgerüstet sein.

5

In einer anderen Ausführungsform können auch Weißpigment, Flammschutzmittel, gegebenenfalls Hydrolysestabilisator und UV-Absorber in den Deckschichten enthalten sein. Bei Bedarf und hohen Brandschutzanforderungen kann die Kernschicht additiv eine sogenannte "Grundausrüstung" an Flammschutzmittel enthalten.

10

Anders als in der einschichtigen Ausführungsform bezieht sich hier die Konzentration des Weißpigmentes, Flammschutzmittels, Hydrolysestabilisators und des UV-Stabilisators auf das Gewicht in der ausgerüsteten Schicht.

15

Ganz überraschend haben Bewitterungsversuche nach der Testspezifikation ISO 4892 mit dem Atlas CI65 Weather Ometer gezeigt, dass es im Falle einer dreischichtigen Folie durchaus ausreichend ist, die 0,5 µm bis 10 µm dicken Deckschichten mit UV-Stabilisatoren auszurüsten, um eine verbesserte UV-Stabilität zu erreichen.

20

Brandversuche nach DIN 4102 Teil 1 und Teil 2 sowie der UL-Test 94 haben ebenso überraschend gezeigt, dass die erfindungsgemäße Folie die Anforderungen erfüllen.

25

Dadurch werden die mit der bekannten Koextrusionstechnologie hergestellten mehrschichtigen Folien gemäß der Erfindung im Vergleich zu den komplett UV-stabilisierten und flammausgerüsteten Monofolien wirtschaftlich extrem interessant, da deutlich weniger Additive für eine vergleichbare Schwerentflammbarkeit und UV-Stabilität benötigt werden.

30

Die Folie kann auch mindestens einseitig mit einer kratzfesten Beschichtung, mit einem Copolyester oder mit einem Haftvermittler versehen sein.

- 17 -

Bewitterungstests haben ergeben, dass die Folien gemäß der Erfindung selbst nach 5 bis 7 Jahren (aus den Bewitterungstests hochgerechnet) Außenanwendung im allgemeinen keine erhöhte Vergilbung, keine Versprödung, keinen Glanzverlust der Oberfläche und keine Rißbildung an der Oberfläche aufweisen.

5

Bei der Herstellung der Folie gemäß der Erfindung wurde festgestellt, dass sie sich wirtschaftlich herstellen läßt. Des Weiteren wurden keinerlei Ausgasungen des UV-Stabilisators oder Flammschuttmittels im Produktionsprozess gefunden, was erfindungswesentlich ist, da die meisten UV-Stabilisatoren und Flammschuttmittel bei Extrusionstemperaturen über 260 °C störende, unangenehme Ausgasungen zeigen und damit untauglich sind.

10

Überraschenderweise erfüllen schon erfindungsgemäße Folien im Dickenbereich von 30 bis 2000 µm die Baustoffklasse B1 nach DIN 4102 Teil 1 und den UL-Test 94.

15

Auch läßt sich die Folie ohne Vortrocknen thermoformen, so dass komplexe Formkörper daraus hergestellt werden können.

Für das Thermoformen haben sich folgende Verfahrensparameter im allgemeinen als geeignet erwiesen :

20

Verfahrensschritt		Folie gemäß der Erfindung
Vortrocknen		Nicht erforderlich
Temperatur der Form	°C	100 bis 140
Aufheizzeit pro 10 µm Foliendicke		< 5 sec pro 10 µm Foliendicke
Folientemperatur beim Verformen	°C	100 bis 160
Möglicher Verstreckfaktor		1,5 bis 2,0
Detailwiedergabe		hervorragend
Schrumpf (Schwindung)	%	< 1,5

30

- 18 -

Des Weiteren ist die Folie bzw. der daraus hergestellte Formkörper ohne Umweltbelastung problemlos rezyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder für den Messebau und andere Werbeartikel, wo Brandschutz, UV-Stabilität und Thermoformbarkeit gewünscht wird, eignet.

5

Die Herstellung der Folie gemäß der Erfindung kann beispielsweise nach dem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

10

Gemäß der Erfindung wird das Flammenschutzmittel und gegebenenfalls der Hydrolysestabilisator über die Masterbatch-Technologie zugegeben. Die Zusätze werden zunächst in einem Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterial kommen der Thermoplast selbst, z.B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten verträglich sind, in Frage. Nach der Zudosierung zu dem Thermoplasten für die Folienherstellung schmelzen die Bestandteile des Masterbatches während der Extrusion und werden so in dem Thermoplasten gelöst.

15

Erfindungsgemäß kann das Lichtschutzmittel und das Weißpigment bereits beim Thermoplast-Rohstoffhersteller zudosiert werden oder bei der Folienherstellung in den Extruder dosiert werden.

20

Der DEG-Gehalt und/oder PEG-Gehalt und/oder IPA-Gehalt des Thermoplasten werden beim Rohstoffhersteller während des Polykondensationsprozesses eingestellt.

25

Besonders bevorzugt ist die Zugabe des Weißpigmentes und des Lichtschutzmittels über die oben beschriebene Masterbatch-Technologie, wobei sie als getrenntes Masterbatch oder zusammen mit den genannten Zusatzmitteln eingesetzt werden.

30

Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so dass eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-

- 19 -

Stabilisierung, eine homogene Einfärbung und ein homogener Brandschutz erfolgen kann.

Die Folien gemäß der Erfindung können nach bekannten Verfahren aus einen
5 Thermoplastrohstoff mit gegebenenfalls weiteren Rohstoffen, dem Flammschutzmittel, gegebenenfalls dem Hydrolysestabilisator, dem Weißpigment, dem UV-Absorber und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 1,0 bis max. 30,0 Gew.-% sowohl als Monofolie als auch als mehrschichtige, gegebenenfalls koextrudierte Folien mit gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden, wobei
10 eine Oberfläche beispielsweise pigmentiert ist und die andere Oberfläche kein Pigment enthält. Ebenso können eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen werden.

Erfindungswesentlich ist, dass das Masterbatch, welches das Flammschutzmittel und
15 gegebenenfalls den Hydrolysestabilisator enthält, vorkristallisiert bzw. vorgetrocknet wird. Diese Vortrocknung beinhaltet ein gradielles Erhitzen des Masterbatches unter reduziertem Druck (20 bis 80 mbar, vorzugsweise 30 bis 60 mbar, insbesondere 40 bis 50 mbar) und unter Rühren und gegebenenfalls ein Nachtrocknen bei konstanter, erhöhter Temperatur ebenfalls unter reduziertem Druck. Das Masterbatch wird
20 vorzugsweise bei Raumtemperatur aus einem Dosierbehälter in der gewünschten Abmischung zusammen mit den Polymeren der Basis- und/oder Deckschichten und ggf. anderen Rohstoffkomponenten chargenweise in einem Vakuumtrockner, der im Laufe der Trocken- bzw. Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 10 °C bis 160 °C, vorzugsweise 20 °C bis 150 °C, insbesondere 30 °C bis 130 °C durchläuft, gefüllt.
25 Während der ca. 6-stündigen, vorzugsweise 5-stündigen, insbesondere 4-stündigen Verweilzeit wird die Rohstoffmischung mit 10 bis 70 Upm, vorzugsweise 15 bis 65 Upm, insbesondere 20 bis 60 Upm gerührt. Das so vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in einem nachgeschalteten ebenfalls evakuierten Behälter bei 90 °C bis 180 °C, vorzugsweise 100 °C bis 170 °C, insbesondere 110 °C bis 160 °C für 2

- 20 -

bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 7 Stunden, insbesondere 4 bis 6 Stunden nachgetrocknet.

Die Polymere bzw. Rohstoffgemische werden einem Extruder bzw. bei mehrschichtigen Folien mehreren Extrudern zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltern. Die Schmelze (n) werden dann in einer Monodüse bzw. im mehrschichtigen Fall in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzeffilmen ausgeformt und im mehrschichtigen Fall übereinander geschichtet. Anschließend wird der Monofilm oder der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze und gegebenenfalls weiteren Walzen abgezogen und als amorphe Folie verfestigt. Anschließend wird die abgekühlte, amorphe Folie gesäumt und aufgewickelt.

Die Folie kann weiterhin auf mindestens einer ihrer Oberflächen beschichtet werden, so dass die Beschichtung auf der fertigen Folie eine Dicke von 5 bis 100 nm, bevorzugt 20 bis 70 nm, insbesondere 30 bis 50 nm aufweist. Die Beschichtung wird bevorzugt in-line aufgebracht, d. h. während des Folienherstellprozesses, zweckmäßigerweise nach der Verfestigung. Besonders bevorzugt ist die Aufbringung des "Reverse gravure-roll coating"-Verfahrens, bei dem sich die Beschichtungen äußerst homogen in den genannten Schichtdicken auftragen lassen. Die Beschichtungen werden bevorzugt als Lösung, Suspension oder Dispersion aufgetragen, insbesondere als wässrige Lösung, Suspensionen oder Dispersionen. Die genannten Beschichtungen verleihen der Folienoberfläche eine zusätzliche Funktion beispielsweise wird die Folie dadurch siegelfähig, bedruckbar, metallisierbar, sterilisierbar, antistatisch oder verbessern z.B. die Aromabarriere oder ermöglichen die Haftung zu Materialien, die ansonsten nicht auf der Folienoberfläche haften würden (z.B. fotografische Emulsion).

Beispiele für Stoffe/Zusammensetzungen, die eine zusätzliche Funktionalität verleihen sind:

Acrylate, wie sie z.B. beschrieben sind in der WO 94/13 476, Ethylvinylalkohole, PVDC, Wasserglas (Na_2SiO_4), hydrophilische Polyester (5-Natriumsulfoisophthalsäurehaltige

- 21 -

PET/IPA Polyester wie sie z.B. beschrieben sind in der EP-A-0 144 878, US-A-4,252,885 oder EP-A-0 296 620 Vinylacetate wie sie z.B. beschrieben sind in der WO 94/13 481, Polyvinylacetat, Polyurethane, Alkali- oder Erdalkalisalze von C₁₀-C₁₈-Fettsäuren, Butadiencopolymere mit Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Methacrylsäure, Acrylsäure oder deren Ester.

Die genannten Stoffe/Zusammensetzungen werden als verdünnte Lösung, Emulsion oder Dispersion vorzugsweise als wässrige Lösung, Emulsion oder Dispersion auf eine oder beide Folienoberflächen aufgebracht und anschließend das Lösungsmittel verflüchtigt. Werden die Beschichtungen in-line aufgebracht, reicht gewöhnlich eine Temperaturbehandlung nach der Verfestigung aus, um das Lösungsmittel zu verflüchtigen und die Beschichtung zu trocknen. Die getrockneten Beschichtungen haben dann die erwähnten gewünschten Schichtdicken.

Des Weiteren können die Folien – vorzugsweise in einem off-line-Verfahren mit Metallen wie Aluminium oder keramischen Materialien wie SiO_x oder Al_xO_y beschichtet werden. Dies verbessert insbesondere ihre Gasbarriereigenschaften.

Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die Folie gemäß der Erfindung hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile, Schattenmatten, Elektroanwendungen.

Aufgrund der Thermoformbarkeit eignet sich die Folie auch zum Thermoformen beliebiger Formkörper für Innen- und Außenanwendungen.

- 22 -

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen erfolgt die Messung der einzelnen Eigenschaften erfolgt gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

Meßmethoden

5

DEG-Gehalt/PEG-Gehalt/IPA-Gehalt

Der DEG-/PEG-/IPA-Gehalt wird gaschromatografisch nach Verseifung in methanolischer KOH und Neutralisation mit wässrigem HCl bestimmt.

10

Oberflächenglanz

Der Oberflächenglanz wird bei einem Messwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen.

Lichttransmission

15

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

Die Lichttransmission wird mit dem Messgerät "® HAZEGARD plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

Oberflächendefekte

20

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

SV (DCE), IV (DVE)

Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen.

25

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

30

Brandverhalten

Das Brandverhalten wird nach DIN 4102 Teil 2, Baustoffklasse B2 und nach DIN 4102 Teil 1, Baustoffklasse B1 sowie nach dem UL-Test 94 ermittelt.

5 Bewitterung, UV-Stabilität:

Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft:

	Testgerät	:	Atlas Ci 65 Weather Ometer
	Testbedingungen	:	ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung
10	Bestrahlungszeit	:	1000 Stunden (pro Seite)
	Bestrahlung	:	0,5 W/m ² , 340 nm
	Temperatur	:	63 °C
	Relative Luftfeuchte	:	50 %
	Xenonlampe	:	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
15	Bestrahlungszyklen	:	102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.

20 Numerische Werte von < 0,6 sind vernachlässigbar und bedeuten, dass keine signifikante Farbänderung vorliegt.

Gelbwert

Der Gelbwert (YID) ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen. Gelbwerte (YID) von < 5 sind visuell nicht sichtbar.

25

Bei nachstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen handelt es sich jeweils um weiße Folien unterschiedlicher Dicke, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt werden.

- 24 -

Alle Folien wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 je 1000 Stunden pro Seite mit dem Atlas Ci.65 Weather Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich, dem Gelbwert (YID), der Oberflächendefekte, der Lichttransmission und des Glanzes geprüft.

5

An allen Folien wurden Brandtests nach DIN 4102, Teil 2 und Teil 1 und nach UL-Test 94 durchgeführt.

Beispiele

10

Beispiel 1

Es wird eine 400 µm dicke, amorphe, weiße Folie hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat, 7,0 Gew.-% Titandioxid und 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5 triazin-2yl)-5-(hexyl) oxyphenol (@ Tinuvin 1577 der Firma Ciba-Geigy) und 2,0 Gew.-% Flammschutzmittel enthält.

15

Das Titandioxid ist vom Rutiltyp, hat einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,20 µm und ist mit Al₂O₃ gecoatet.

Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149 °C und ist bis ca. 330 °C thermisch stabil.

20

Zwecks homogener Verteilung wird das Titandioxid und der UV-Absorber direkt beim Rohstoffhersteller in das PET eingearbeitet.

Bei dem Flammschutzmittel handelt es sich um die in PET lösliche organische Phosphorverbindung Dimethyl-methylphosphonat @Amgard P1045 der Fa. Albright & Wilson.

25

Das Flammschutzmittel wird in Form eines Masterbatches zudosiert. Das Masterbatch setzt sich aus 10 Gew.-% Flammschutzmittel und 90 Gew.-% PET zusammen und hat ein Schüttgewicht von 750 kg/m³.

30

- 25 -

Das PET, aus dem die Folie hergestellt wird und das PET, dass zur Masterbatch-Herstellung benutzt werden, haben eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht. Der DEG-Gehalt sowie der PEG-Gehalt betragen 1,3 Gew.-%.

5

50 Gew.-% des Polyethylenterephthalates, 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Rezyklat (Standardviskosität SV (DCE) von 770) und 20 Gew.-% des Masterbatches werden bei Raumtemperatur aus separaten Dosierbehältern in einem Trockner gefüllt, der von dem Einfüllzeitpunkt bis zum Ende der Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 25 °C bis 130 °C unter vermindertem Druck durchläuft. Während der ca. 4-stündigen Verweilzeit wird das Rohstoffgemisch mit 61 Upm gerührt.

10

15

Das vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in dem nachgeschalteten, ebenfalls unter vermindertem Druck stehenden Hopper bei 140 °C 4 Stunden nachgetrocknet. Anschließend wird mit dem beschriebenen Extrusionsverfahren die 400 µm starke Monofolie hergestellt.

Die hergestellte weiße PET-Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

20	Dicke	:	400 µm
	Oberflächenglanz 1. Seite	:	65
	(Messwinkel 20°) 2. Seite	:	62
	Lichttransmission	:	18 %
	Oberflächendefekte pro m ²	:	keine
25	Gelbwert (YID)	:	28
	Einfärbung	:	homogen
	Kristallinität	:	0 %

30

- 26 -

Beispiel 2

Nach der Koextrusionstechnologie wird eine 370 µm dicke mehrschichtige PET-Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, wobei B die Kernschicht und A die Deckschichten repräsentieren. Die Kernschicht ist 360 µm dick und die beiden

5 Deckschichten, die die Kernschicht überziehen, sind jeweils 5 µm dick.

Die Zusammensetzung der Kernschicht B ist identisch mit der Folie aus Beispiel 1, enthält aber keinen UV-Absorber.

10 Das PET der Deckschichten hat eine Standardviskosität SV(DCE) von 810 und ist mit 1 Gew.-% Tinuvin 1577 und 0,3 Gew.-% Sylobloc ausgerüstet. Die Deckschichten enthalten kein Titandioxid und kein Flammschutzmittel.

Für die Kernschicht werden 50 Gew.-% Polyethylenterephthalat, 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Rezyklat (Standardviskosität SV (DCE) von 770) und 20 Gew.-% des Masterbatches entsprechend Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet.

15

Der Deckschichtrohstoff erfährt keine besondere Trocknung. Mittels Koextrusionstechnologie wird eine 370 µm dicke Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, die folgende Eigenschaften zeigt:

20

Schichtaufbau	:	A-B-A
Gesamtdicke	:	370 µm
Oberflächenglanz 1. Seite	:	131
25 (Messwinkel 20°) 2. Seite	:	126
Lichttransmission	:	19 %
Oberflächendefekte	:	keine
(Stippen, Orangenhaut, Blasen...)		
Gelbwert (YID)	:	10,3
30 Einfärbung	:	homogen

- 27 -

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 2 wird eine 600 µm A-B-A-Folie hergestellt, wobei die Kernschicht B 590 µm und die Deckschichten A jeweils 5 µm dick sind.

- 5 Die Kernschicht B ist identisch mit der Kernschicht aus Beispiel 2, enthält aber nur 0,5 Gew.-% des Flammenschutzmittels aus Beispiel 2.

- 10 Die Deckschichten sind identisch mit denen aus Beispiel 2, enthalten aber 2,0 Gew.-% des Flammenschutzmittels, welches in Beispiel 2 nur für die Kernschicht eingesetzt wurde.

Die Rohstoffe und das Masterbatch für die Kernschicht und die Deckschichten werden entsprechend Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet.

- 15 Die mittels Koextrusionstechnologie hergestellte, mehrschichtige 600 µm Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

	Schichtaufbau	:	A-B-A
	Gesamtdicke	:	600 µm
20	Oberflächenglanz 1. Seite	:	136
	(Messwinkel 20°) 2. Seite	:	128
	Lichttransmission	:	11 %
	Oberflächendefekte	:	keine
	(Stippen, Orangenhaut, Blasen ...)		
25	Gelbwert (YID)	:	10,1
	Kristallinität	:	0 %

- 28 -

Brandverhalten

Die Folien aus den Beispielen 1 bis 3 erfüllen nach DIN 4102 Teil 1 und Teil 2 die Baustoffklassen B1 und B2. Die Folien können somit in die Klasse der schwerentflamm-baren Stoffe eingestuft werden.

5

Sprödigkeit

Die Folie aus den Beispielen 1 bis 3 zeigen nach 200 Stunden Tempern bei 100 °C im Umluft-trockenschrank keine Versprödung. Die Folien brechen beim Knicken nicht, d.h. die mechanischen Eigenschaften sind im wesentlichen nach dem Tempern erhalten geblieben.

10

Bewitterung

Nach 1000 Stunden Bewitterung mit dem Atlas CI 65 Weather Ometter zeigen die Folien aus den Beispielen 1 bis 3 keinerlei Rißbildung an der Oberfläche und keine Versprödungserscheinungen. Die optischen Eigenschaften Glanz und Trübung sind nahezu unverändert. Der Gelbwertanstieg liegt bei kleiner 4.

15

Thermoformbarkeit

Die Folien aus den Beispielen 1 bis 3 lassen sich auf handelsüblichen Tiefzieh-maschinen, z.B. von Fa. Illig, ohne Vortrocknung zu Formkörpern thermoformen. Die Detailwiedergabe der Formkörper ist bei einer homogenen Oberfläche hervorragend.

20

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 2 wird wiederholt. Die Folie wird aber nicht mit UV-Absorber und nicht mit Flammenschutzmittel ausgerüstet.

25

Die hergestellte weiße Folie hat folgendes Eigenschaftsprofil:

Schichtaufbau	:	A-B-A
Gesamtdicke	:	370 µm

30

- 29 -

	Oberflächenglanz 1. Seite	:	139
	(Messwinkel 20°) 2. Seite	:	130
	Lichttransmission	:	20 %
	Oberflächendefekte	:	keine
5	(Stippen, Orangenhaut, Blasen...)		
	Gelbwert (YID)	:	12,0
	Einfärbung	:	homogen

10 Die unausgerüstete Folie erfüllt die Tests nach DIN 4102 Teil 1 und Teil 2 sowie den UL-Test 94 nicht.

15 Nach 1000 Stunden Bewitterung mit dem Atlas CI Weather Ometer weist die Folie an den Oberflächen Risse und Versprödungserscheinungen auf. Ein präzises Eigenschaftsprofil – insbesondere die optischen Eigenschaften – kann daher nicht mehr gemessen werden. Außerdem zeigt die Folie eine visuelle sichtbare Gelbfärbung.

5 Patentansprüche

1. Amorphe, weiße, schwerentflammbare, UV-stabile, thermoformbare Folie mit einer Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens ein Weißpigment und -jeweils im Thermoplast löslich-
10 mindestens ein Flammschutzmittel und mindestens einen UV-Absorber enthält.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der kristallisierbare Thermoplast aus Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder
15 Polyethylennaphthalat oder Mischungen daraus, vorzugsweise Polyethylenterephthalat mit einem Diethylenglykolgehalt von $\geq 1,0$ Gew.-% und/oder einem Polyethylenglykolgehalt von $\geq 1,0$ Gew.-% und/oder einem Isophthalsäuregehalt von 3,0 bis 10,0 Gew.-%, besteht.
- 20 3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das kristallisierbare Polyethylenterephthalat ein Diethylenglykolgehalt von vorzugsweise $\geq 1,2$ Gew.%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.% und/oder ein Polyethylenglykolgehalt von vorzugsweise $\geq 1,2$ Gew.%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.% und/oder ein Isophthalsäuregehalt von 3,0 Gew.-% bis 10,0 Gew.-% aufweist.
25
4. Folie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Diethylenglykol- und/oder der Polyethylenglykolgehalt im Bereich von 1,3 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% liegt.
- 30 5. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des UV-Absorbers im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% liegt.

- 31 -

6. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-Absorber als 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, vorzugsweise 2-Hydroxybenzotriazole und Triazine und insbesondere 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol oder 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)-phenol vorliegen.
7. Folie nach oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Flammenschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
8. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammenschutzmittel organische Phosphorverbindungen, vorzugsweise Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride und Dimethylmethylphosphonat enthält.
9. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hydrolysestabilisator in Form von phenolischen Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearaten und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonaten in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise phenolische Stabilisatoren in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol, enthalten ist.
10. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Weißpigment Titandioxyd, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Kaolin, Siliciumdioxyd, vorzugsweise Titandioxyd und Bariumsulfat in Mengen

- 32 -

von 0,2 bis 40,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten enthalten ist.

- 5 11. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Hauptbestandteil ein kristallisierbarer Thermoplast, 1,0 Gew.-% bis 20,0 Gew.-% der im Thermoplasten löslichen organischen Phosphorverbindung Dimethyl-methylphosphonat als Flammschutzmittel, 0,5 bis 25,0 Gew.-% eines Weißpigments und 0,01 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol als Hydrolysestabilisator
10 enthalten sind.
- 15 12. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie einschichtig oder mehrschichtig ist, wobei die mehrschichtige Folie mindestens eine Kernschicht und mindestens eine Deckschicht besitzt.
- 20 13. Folie nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber in der oder den Deckschicht(en) und das Weißpigment und das Flammschutzmittel in Gegenwart oder Abwesenheit eines Hydrolysestabilisators in der Kernschicht enthalten ist.
- 25 14. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Regenerat eingesetzt wird.
- 30 15. Verfahren zur Herstellung einer amorphen, weißen, schwerentflammbaren, UV-stabilen, thermoformbaren Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Dicke im Bereich von 30 µm bis 1000 µm, dadurch gekennzeichnet, dass ein Thermoplast mit einem Weißpigment und einem Masterbatch aus mindestens einem Thermoplasten, mindestens einem - jeweils im Thermoplast

- 33 -

löslichen - Flammschutzmittel und einem UV-Absorber, wobei das Masterbatch vorkristallisiert und/oder vorgetrocknet ist, versetzt wird, anschließend nach einem Extrusionsverfahren zu einem Schmelzefilm geformt, über eine Abzugswalze abgezogen und als amorphe Folie verfestigt wird.

5

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass ein kristallisierbarer Thermoplast mit einem Diethylenglykolgehalt von $\geq 1,0$ Gew.%, vorzugsweise $\geq 1,2$ Gew.%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.% und/oder einem Polyethylenglykolgehalt von $\geq 1,0$ Gew.%, vorzugsweise $\geq 1,2$ Gew.%, insbesondere $\geq 1,3$ Gew.% und/oder einem Isophthalsäuregehalt von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% eingesetzt wird.

10

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammschutzmittel im Masterbatch in einem Verhältnis von Flammschutzmittel zu Thermoplast im Bereich von 60 zu 40 Gew.-% bis 10 zu 90 Gew.-% vorliegt.

15

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass ein Hydrostabilisator eingesetzt wird.

20

19. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 für die Anwendung im Innen- und Außenbereich.

20. Verwendung nach Anspruch 19 im Innenbereich für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium und im Außenbereich für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile, Schattenmatten und für Elektroanwendungen.

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/18 C08K5/00 //C08L67:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199134 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1991-248062 XP002165104 & JP 03 160031 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 10 July 1991 (1991-07-10) abstract</p> <p>---</p>	1,5,10, 19,20
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199340 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-317600 XP002165105 & JP 05 230238 A (TOYOKO KK), 7 September 1993 (1993-09-07) abstract</p> <p>---</p> <p>---/---</p>	1,5,10, 19,20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 2001

Date of mailing of the international search report

25/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intd onal Application No

PCT/EP 01/00177

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 037 (C-1019), 25 January 1993 (1993-01-25) & JP 04 255727 A (CHISSO CORP), 10 September 1992 (1992-09-10) abstract ---	1
A	DE 196 16 185 A (CIBA GEIGY AG) 31 October 1996 (1996-10-31) claims 1,14,22 page 14, line 65 -page 17, line 08 example 2 ---	1
A	US 3 941 752 A (KLEINER HANS-JERG ET AL) 2 March 1976 (1976-03-02) cited in the application claim 1 column 6, line 38 - line 41 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1995-070434 XP002165106 & JP 06 345925 A (DAICEL CHEM IND LTD), 20 December 1994 (1994-12-20) abstract ---	1
A	EP 0 601 455 A (HOECHST AG) 15 June 1994 (1994-06-15) claims 1,3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 3160031 A	10-07-1991	NONE	
JP 5230238 A	07-09-1993	NONE	
JP 04255727 A	10-09-1992	NONE	
DE 19616185 A	31-10-1996	IT MI950834 A	28-10-1996
		AU 713801 B	09-12-1999
		AU 5080696 A	07-11-1996
		BE 1010551 A	06-10-1998
		BR 9602043 A	06-10-1998
		CA 2174924 A	27-10-1996
		CN 1136574 A	27-11-1996
		DK 45296 A	27-10-1996
		ES 2126484 A	16-03-1999
		FR 2733502 A	31-10-1996
		GB 2300192 A, B	30-10-1996
		HK 1012655 A	19-05-2000
		JP 8302063 A	19-11-1996
		NL 1002950 C	27-05-1998
		NL 1002950 A	29-10-1996
		NZ 286440 A	20-12-1996
		PT 101867 A, B	28-02-1997
		US 5948836 A	07-09-1999
		ZA 9603304 A	25-10-1996
US 3941752 A	02-03-1976	DE 2346787 A	27-03-1975
		AT 340570 B	27-12-1977
		AT 587676 A	15-04-1977
		AT 338529 B	25-08-1977
		AT 744474 A	15-12-1976
		BE 820010 A	17-03-1975
		CA 1037194 A	22-08-1978
		CH 571030 A	31-12-1975
		DD 114827 A	20-08-1975
		DD 120208 A	05-06-1976
		DK 465076 A, B,	15-10-1976
		DK 465176 A, B,	15-10-1976
		DK 487074 A, B,	12-05-1975
		ES 429952 A	01-01-1977
		FI 268574 A, B,	18-03-1975
		FI 800178 A, B,	22-01-1980
		FR 2243958 A	11-04-1975
		GB 1469349 A	06-04-1977
		HK 58278 A	13-10-1978
		IE 40029 B	28-02-1979
		IT 1021374 B	30-01-1978
		JP 933490 C	14-11-1978
		JP 50056488 A	17-05-1975
		JP 53013479 B	10-05-1978
		LU 70911 A	19-08-1976
		MY 43578 A	31-12-1978
		NL 7412116 A, B,	19-03-1975
		NO 743328 A, B,	14-04-1975
		SE 415023 B	01-09-1980
		SU 850010 A	23-07-1981
		US RE30783 E	27-10-1981
		ZA 7405811 A	24-09-1975

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6345925 A	20-12-1994	NONE	
EP 0601455 A	15-06-1994	AT 142674 T	15-09-1996
		AU 666053 B	25-01-1996
		AU 5203793 A	16-06-1994
		BR 9304908 A	05-07-1994
		CA 2110440 A	03-06-1994
		DE 59303747 D	17-10-1996
		DK 601455 T	24-02-1997
		ES 2092739 T	01-12-1996
		HK 1006723 A	12-03-1999
		JP 6234894 A	23-08-1994
		MX 9307584 A	30-06-1994
		ZA 9308977 A	03-08-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00177

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08J5/18 C08K5/00 //C08L67:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08J C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199134 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1991-248062 XP002165104 & JP 03 160031 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) , 10. Juli 1991 (1991-07-10) Zusammenfassung	1,5,10, 19,20
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199340 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-317600 XP002165105 & JP 05 230238 A (TOYOCO KK), 7. September 1993 (1993-09-07) Zusammenfassung	1,5,10, 19,20
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/04/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 037 (C-1019), 25. Januar 1993 (1993-01-25) & JP 04 255727 A (CHISSO CORP), 10. September 1992 (1992-09-10) Zusammenfassung -----	1
A	DE 196 16 185 A (CIBA GEIGY AG) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Ansprüche 1,14,22 Seite 14, Zeile 65 -Seite 17, Zeile 08 Beispiel 2 -----	1
A	US 3 941 752 A (KLEINER HANS-JERG ET AL) 2. März 1976 (1976-03-02) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 41 -----	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1995-070434 XP002165106 & JP 06 345925 A (DAICEL CHEM IND LTD), 20. Dezember 1994 (1994-12-20) Zusammenfassung -----	1
A	EP 0 601 455 A (HOECHST AG) 15. Juni 1994 (1994-06-15) Ansprüche 1,3 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/00177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 3160031	A	10-07-1991	KEINE		
JP 5230238	A	07-09-1993	KEINE		
JP 04255727	A	10-09-1992	KEINE		
DE 19616185	A	31-10-1996	IT	MI950834 A	28-10-1996
			AU	713801 B	09-12-1999
			AU	5080696 A	07-11-1996
			BE	1010551 A	06-10-1998
			BR	9602043 A	06-10-1998
			CA	2174924 A	27-10-1996
			CN	1136574 A	27-11-1996
			DK	45296 A	27-10-1996
			ES	2126484 A	16-03-1999
			FR	2733502 A	31-10-1996
			GB	2300192 A, B	30-10-1996
			HK	1012655 A	19-05-2000
			JP	8302063 A	19-11-1996
			NL	1002950 C	27-05-1998
			NL	1002950 A	29-10-1996
			NZ	286440 A	20-12-1996
			PT	101867 A, B	28-02-1997
			US	5948836 A	07-09-1999
			ZA	9603304 A	25-10-1996
US 3941752	A	02-03-1976	DE	2346787 A	27-03-1975
			AT	340570 B	27-12-1977
			AT	587676 A	15-04-1977
			AT	338529 B	25-08-1977
			AT	744474 A	15-12-1976
			BE	820010 A	17-03-1975
			CA	1037194 A	22-08-1978
			CH	571030 A	31-12-1975
			DD	114827 A	20-08-1975
			DD	120208 A	05-06-1976
			DK	465076 A, B,	15-10-1976
			DK	465176 A, B,	15-10-1976
			DK	487074 A, B,	12-05-1975
			ES	429952 A	01-01-1977
			FI	268574 A, B,	18-03-1975
			FI	800178 A, B,	22-01-1980
			FR	2243958 A	11-04-1975
			GB	1469349 A	06-04-1977
			HK	58278 A	13-10-1978
			IE	40029 B	28-02-1979
			IT	1021374 B	30-01-1978
			JP	933490 C	14-11-1978
			JP	50056488 A	17-05-1975
			JP	53013479 B	10-05-1978
			LU	70911 A	19-08-1976
			MY	43578 A	31-12-1978
			NL	7412116 A, B,	19-03-1975
			NO	743328 A, B,	14-04-1975
			SE	415023 B	01-09-1980
			SU	850010 A	23-07-1981
			US	RE30783 E	27-10-1981
			ZA	7405811 A	24-09-1975

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 6345925	A	20-12-1994	KEINE		
EP 0601455	A	15-06-1994	AT	142674 T	15-09-1996
			AU	666053 B	25-01-1996
			AU	5203793 A	16-06-1994
			BR	9304908 A	05-07-1994
			CA	2110440 A	03-06-1994
			DE	59303747 D	17-10-1996
			DK	601455 T	24-02-1997
			ES	2092739 T	01-12-1996
			HK	1006723 A	12-03-1999
			JP	6234894 A	23-08-1994
			MX	9307584 A	30-06-1994
			ZA	9308977 A	03-08-1994